

知识介绍

纳米反应器的研究进展

李 艳, 张明侠, 赵 斌, 张世民, 阳明书^{*}

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 介绍了近年来见诸于研究中的四种纳米反应器, 分别是反相微乳液、嵌段共聚物、多孔材料和层状硅酸盐, 总结了这些纳米反应器的研究进展并讨论了它们的应用前景。

关键词: 纳米反应器; 纳米材料

引言

近年来, 纳米技术在许多科学领域引起了广泛的重视, 成为材料科学研究的热点。广泛地说, 纳米材料是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度(0.1~100nm)调制的材料, 它包括零维的原子团簇和纳米微粒; 一维调制的纳米丝或线; 二维调制的纳米颗粒膜(涂层); 以及三维调制的纳米相材料^[1]。在0.1~100nm尺寸范围内, 纳米材料的基本单元具有极大的比表面积和极高的表面活性, 所以其表面能已不再遵循吉布斯公式, 这种尺寸效应导致的不平衡热力学体系使其表面相互作用能大大增强, 产生了四大效应: 小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 从而具有传统材料所不具有的物理、化学特性^[2]。纳米材料广泛应用于电子学、光学、机械装置、药物释放、生物材料和催化等方面^[3,4]。随着纳米技术的不断发展, 纳米反应器(Nanoreactor)的概念也被提出, 有关研究正在成为热点。

通常所说的化学反应器是指发生一个化学反应所需的特定场所, 一般是具体的反应釜和其它化工设备。多年来, 对于普通意义上的化学反应器的研究广泛而深入, 有关化学反应器的型式、特征、各种参数的选择以及对化学反应过程及产物的影响等基础理论已经形成了一个完整的体系。与常规意义上的化学反应器不同, 纳米反应器不是一般具体的机械设备, 而是反应所处的受纳米尺度调制的介观环境, 具体体现为反应的介质、载体、界面等。纳米反应器通常应是纳米材料或具有纳米结构的物质, 它们提供了一种纳米尺度的空间, 使反应受限于该纳米空间范围内, 通过控制纳米反应器的尺寸、材质和其它因素可以获得具有特殊结构和性质的产物, 该产物具有如上所述纳米材料的四大效应。

常见于报道中的可供选择的纳米反应器大致可以分为四大类, 即反相微乳液(Reverse Microemulsion)、嵌段共聚物(Block Copolymer)、多孔材料(Multipores Material)和层状硅酸盐(Layer Silicate)。本文介绍这四类纳米反应器的原理, 总结近年来的研究进展, 并对每种纳米反应器进行了分析, 提供了具体的实例。

作者简介: 李艳(1976年—), 女, 山西孝义人, 中科院化学所在读硕士, 1998年毕业于山东建材学院, 1999年考入中科院化学所, 主要从事纳米复合材料的研究;

^{*} 通讯联系人。

1 反相微乳液

纳米颗粒的制备是材料领域的一个热门话题。在过去制备纳米颗粒的过程中, 纳米颗粒的尺寸调控是个难题。反相微乳液法(即反相胶束法) 提供了一种制备尺寸可控超细纳米颗粒的方法。

1.1 基本原理

反相微乳液, 即油包水(W/O) 微乳液, 是指以不溶于水的非极性物质相(油相) 为分散介质, 以极性物质(水相) 为分散相的分散体系。其中, 水相以纳米尺寸的水滴形式分布在油相中, 并依靠聚集在油水界面处的表面活性剂起到稳定作用, 与油相形成了彼此分离的微区。其特点是: (1) 分散相均匀分布, 尺寸半径在 5 ~ 100nm 之间; (2) 由于分散相(液滴) 小, 体系呈半透明或透明状, 在光学上各向同性; (3) 分散相与分散介质间有低的界面张力, 体系是热力学稳定的^[5]。例如 Kim 等^[6] 利用反相微乳液方法, 以 AOT(琥珀酸二乙辛酯磺酸钠) 为表面活性剂制备出尺寸在 9 ~ 12nm 的狭窄范围内的铟-锡氧化物 ITO($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) 纳米颗粒和含有 25nm 球形颗粒的紧密聚集体。而通过常规的沉淀方法得到的却是尺寸在 20 ~ 60nm 的较大范围内、不同形状的颗粒松散聚集体。

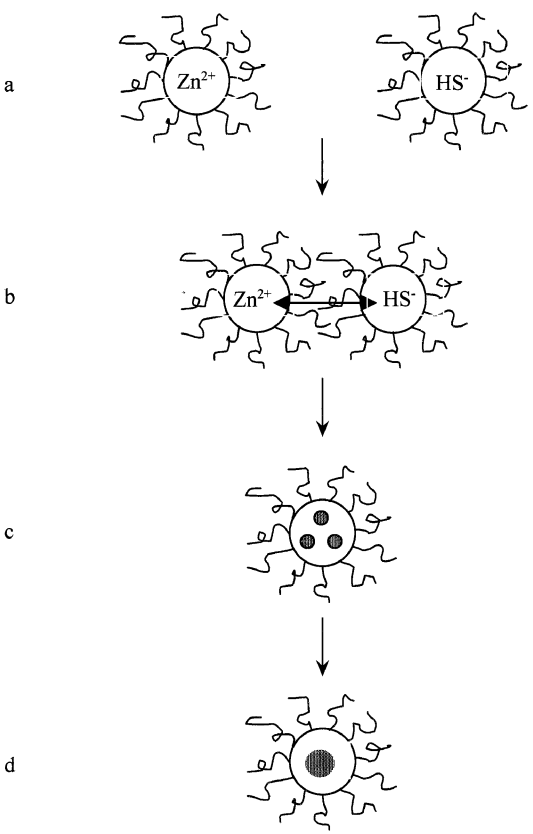
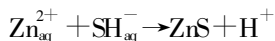


图 1 反相微乳液法合成纳米颗粒的形成机理示意图

a 两个反相胶束溶液混合; b 含有反应物 A、B 的胶束进行物质交换; c 成核阶段; d 生长阶段

反相胶束是指反相微乳液中表面活性剂在非极性溶剂中定向排列而自发形成的聚集体。Pile-ni 等^[7] 将反相胶束称为反胶束微反应器(Reverse Micellar Microreactor), 由于反相胶束的液滴(或称

“水池”)是一种特殊的纳米空间,大小可控制在几到几十个纳米之间,尺度小且彼此分离,因此可以作为理想的纳米反应器。一般纳米颗粒的形成过程包括化学反应阶段、成核阶段和晶核生长阶段三部分,以制备 ZnS 纳米颗粒为例(示意图见图 1)。当含有 Zn^{2+} 和 SH^- 的两种胶束混合后,由于胶束之间的碰撞、融合、分离、重组等过程,使反应物在“水池”内互相交换、传递及混合,在一个反相胶束中同时含有两种反应物而发生化学反应:



开始反应物浓度很低, ZnS 处于亚饱和状态。当含有 ZnS 的胶束经过无数次碰撞后,在反相胶束中形成 ZnS 的过饱和溶液,达到一定过饱和程度后成核产生晶核粒子。由于生成的晶核粒子大小不均匀,小粒子的溶解度大,大粒子的溶解度小,因而小粒子不断溶解,大粒子不断长大,晶核在反相胶束中逐渐长大形成纳米颗粒^[8]。

1.2 反应方式

(1) 将一种反应物增溶于反相胶束中,另一种气体反应物通入反相胶束溶液中充分混合,使二者发生反应,即得纳米颗粒。如将 CO_2 气体通入琥珀酸二异辛酯磺酸钙(CaOT)/环己烷反相胶束体系中,可生成 CaCO_3 纳米微粒^[9]。在这里, CaOT 起到表面活性剂与反应物的双重作用。

(2) 将增溶有 2 种不同反应物的反相胶束溶液混合(2 个反相胶束溶液的水油比相同),通过反相胶束之间的碰撞,在反相胶束内发生化学反应,并成核、生长,最后形成纳米微粒。 $\text{CdS}^{[10]}$, $\text{PbS}^{[11]}$ 等半导体纳米微粒以及 $\text{Cu}^{[12]}$, $\text{Ag}^{[13]}$ 等金属单质纳米微粒的合成均采用此法。

(3) 反应物由油相进入反相胶束内,水解产生纳米微粒^[14]。在这种方法中,反应物大多是金属的醇盐,当醇盐透过胶束界面膜进入反相胶束中时,醇盐发生水解而生成金属氧化物或复合氧化物纳米颗粒。 TiO_2 、 SiO_2 等氧化物纳米颗粒以及 PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 等钛酸盐纳米颗粒的合成均采用这种方法。

1.3 影响因素

由于在反相微乳液中水相是以极小的液滴形式分布在油相中,形成了彼此分离的微区,所以可以防止反应物局部过饱和现象,从而使微粒的成核及长大过程能均匀进行。如果将颗粒的形成空间限定于反相胶束内部,那么颗粒的大小、形态、化学组成和结构等将受到影响,这就为实现纳米颗粒的人为控制提供了条件^[5]。

反相微乳液中反相胶束有一个比值 W ,即水/表面活性剂摩尔比。 W 值可以变化, W 的极大值决定了反相胶束尺寸的极大值。^[15] 实验表明,胶束的大小随 W 的增大而增大,尺寸范围可在数纳米至数十纳米。Lal 等^[16] 以 AOT 为表面活性剂,通过水溶性单体前驱物碱催化反应得到纳米尺寸的聚对苯乙炔(PPV)聚合物,并通过改变 W 的值得到不同尺寸的纳米颗粒,激光光散射表明 W 由 5 增加到 20 时,纳米颗粒尺寸由 9nm 增加到 74nm。

一旦颗粒保持了最终的尺寸,表面活性剂分子就附着在颗粒表面,抑制了颗粒的生长。因此表面活性剂的选择是一个重要的方面,常用的阴离子表面活性剂是 AOT,由于具有两个烷基疏水链的独特分子结构,所以 AOT 提供了一个可延伸的反相微乳液区域,它所形成的反相胶束具有增溶量大、分散均匀、稳定、无需助表面活性剂等优点,在反相胶束法制备纳米颗粒中具有广泛的应用。不同的表面活性剂形成反相胶束的聚集数不同,因而构成的水核大小和形状也不同。对于不同类型的表面活性剂,若碳原子数相同,则所形成的反相胶束聚集数大小顺序是非离子表面活性剂 < 阳离子表面活性剂 < 阴离子表面活性剂^[17]。

研究表明,除此之外的其它参数(如反应物的浓度^[5, 18]、水的溶解状态^[19]、温度^[20, 21]、电解质的

加入^[23]等)也影响着纳米颗粒的尺寸。

1.4 研究进展

目前,借助反相微乳液法制备的纳米颗粒种类很多,有单质金属纳米颗粒如 Cu^[12]、Ag^[13]、Fe^[21]等;合金纳米颗粒如 FeNi^[23]、FeCu^[21]等;无机化合物纳米颗粒如 CaCO₃^[9]、CdS^[19]、PbS^[11]、ZnS^[24]等;氧化物纳米颗粒如 Fe₂O₃^[25]、TiO₂^[14]、SiO₂^[26]等;聚合物纳米颗粒如 PAM(聚丙烯酰胺)、PPV等;高温超导纳米颗粒如 Y-Ba-Cu-O^[23]等。这些颗粒粒径分布窄、粒径大小可控、分布均匀,广泛应用于制备陶瓷、半导体、超导体、金属和各种光电功能器件等。

实践证明,用反相微乳液为纳米反应器,以反相胶束的液滴为反应场所制备的纳米颗粒是一条简单、便利、有效的方法,但是对反相胶束中纳米颗粒形成机理、纳米反应器反应性能、动力学过程、化学工程问题及其反相胶束组成与结构还需更深一步的研究。研究工作中常会遇到微乳液中生成比微乳粒子本身大出许多的微粒,这说明反应过程有时未能完全受限于微乳液液滴的内部,又如反应物浓度较低以及纳米颗粒如何以微乳液形式直接应用等问题还需要进一步的研究。

2 嵌段共聚物

在二元嵌段共聚物(A)_x-b-(B)_y中,由于嵌段组分含量不同,微相分离导致一系列从层到球的形态分布。许多理论基于自由能的量子表述,认为不同的相对嵌段长度使得自由能减少,有利于确定微区的平衡状态,而且通过其基本参数可以预测其形态结构^[27]。由于嵌段共聚物具有优良的自组装性能,提供了一种控制纳米颗粒的尺寸、颗粒密度和空间定位的方法,因此成为一种可供选择的纳米反应器。嵌段共聚物纳米反应器可以应用于制备金属纳米颗粒、金属化合物颗粒等^[28~31]。

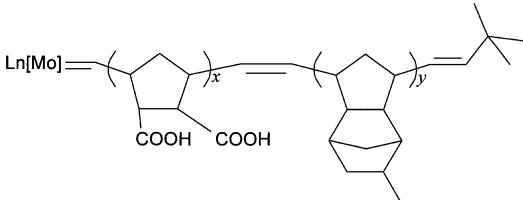
Bronstein等^[32]利用双亲嵌段共聚物——聚丁二烯-聚环氧乙烷(PB-*b*-PEO)为纳米反应器制备了含有胶束中心的金属纳米颗粒,并以其作为模板将聚合物烧结后生成了具有离散多孔金属纳米颗粒的硅材料。主要方法是以通过阴离子聚合方法合成的三种PB-*b*-PEO(I、II、III)样品(如表1)为纳米反应器,分别制备了三种不同尺寸的纳米颗粒和硅材料,含有短链PB嵌段组分的极不对称的样品PB-*b*-PEO II在水溶液中形成了具有流体力学半径为D_h=24.5nm的球状胶束;对称性略差的样品PB-*b*-PEO I表现出半径为D_h=49nm的球状胶束和交叉区域为32nm的螺旋状胶束的共存

表 1 三种二元嵌段共聚物样品

样品类型	M _{PB}	M _{PEO}	M _w /M _n
PB- <i>b</i> -PEO I	13400	19200	1.06
PB- <i>b</i> -PEO II	1070	5290	1.05
PB- <i>b</i> -PEO III	6160	6200	1.02

状态;而对称的样品PB-*b*-PEO III只表现为交叉区域为17nm的螺旋状胶束相互作用并形成网络结构。其原因被认为是由于三种样品的非均相聚集形态和分子量分布的不同,得出的结论是通过改变纳米反应器中共聚物的组分和嵌段长度可以达到控制产物孔径尺寸、微孔硅材料结构、金属纳米颗粒尺寸和尺寸分布的目的。

Kane等^[33]利用二元嵌段共聚物(NO RCOOH)_x(MTD)_y即



为纳米反应器制备了 PbS 纳米簇, 首先通过开环置换反应生成嵌段共聚物纳米反应器, 然后将金属离子 Pb^{2+} 负载到纳米反应器上, 再加入 H_2S , 使 S^{2-} 与 Pb^{2+} 原位结合, 形成金属硫化物 PbS, 重复步骤可制得具有可控尺寸和窄尺寸分布的单分散 PbS 纳米簇。通过改变纳米反应器中 x 和 y 的数值、 H_2S 反应温度和 H_2S 暴露时间可以控制纳米簇的尺寸, 这类似于普通化学反应器通过改变反应条件来改变反应过程。Kane 等^[34] 在此基础上又利用多层弱聚电解质——聚烯丙基氯化铵/聚丙烯酸(PAH/PAA)嵌段共聚物薄膜为纳米反应器并通过层与层沉积过程制备了金属和半导体纳米颗粒, 通过调节 pH 值使 PAH/PAA 薄膜中羧酸官能团数目得到改变, 从而使该薄膜的线形电荷密度在比较大的范围内变化, 并且通过控制沉积条件改变被限制于特定区域的纳米簇的生长, 最终控制了纳米颗粒的尺寸。这种多层嵌段共聚物纳米反应器可以应用于制备光发射聚合物、非线性光学材料、导电聚合物、生物活性分子、无机纳米材料以及有机染料等。

除了研究较多的二元嵌段共聚物纳米反应器之外, Underhill 等^[35] 还利用三元嵌段共聚物为纳米反应器制备了可作为磁性材料的 Fe_2O_3 纳米颗粒。

3 多孔材料

多年以来, 多孔材料用于制备纳米聚合物、纳米金属、纳米半导体等其它材料和完成常规条件下不能实现的反应过程等。该法是在一个支持物的孔中制备非均相纳米材料, 当孔的大小在纳米量级时, 这些孔可被用作纳米反应器。这些孔作为纳米反应器决定了材料的形状、尺寸以及所得颗粒的取向。以多孔材料为纳米反应器生成的纳米材料又称为纳米主客体材料, 该类新材料的主要特点是: 纳米颗粒的尺度和排列受到孔道性能的限制, 即具有孔道限域效应; 纳米颗粒与主体的孔壁间相互作用产生很强的主客体效应。纳米的微孔和介孔材料本身在气体分离、吸附、过滤等方面具有很大的应用潜力。在孔道内装入纳米颗粒后, 由于以上的两种特殊效应使纳米颗粒原有的各类特性得到了有效的放大或产生新的效应。根据纳米颗粒种类的不同, 材料在光电子、催化等领域有着非常诱人的应用前景。另外, 多孔纳米反应器还在提高反应效率、降低材料成本、实现定向选择性反应等方面具有十分重要的意义。

3.1 沸石

沸石(又名沸石分子筛)是含水的碱或碱土金属的铝硅酸矿物, 是一类具有规则孔道与笼结构的骨架型晶态无机物。沸石内部有很多的孔穴和通道, 孔穴之间通过开口的通道彼此相连, 与外界相通, 而且形成更大的环或孔穴结构, 某些沸石的孔穴之间彼此相交形成超笼。由于这类矿物具有很开阔的硅氧骨架, 在晶体内部形成许多孔径均匀的孔道和表面积很大的孔穴, 从而具有独特的吸附、筛分、阳离子交换和催化等性能^[36, 37]。

20 世纪 80 年代起, 人们意识到这种孔道结构在材料中的新用途, 利用沸石的多孔结构为主体, 加入具有一定功能的客体物质, 以得到功能优越的沸石基纳米主客体材料。沸石内部的孔径和通道在一定物理化学条件下, 具有精确而固定的直径(一般介于 0.3~1.1nm 之间), 各种孔道与笼的尺寸属于纳米尺寸范围, 将其其它的客体物质加入孔道内, 生成纳米团簇, 从而得到沸石为基体的纳米复合材料。因为某种分子筛只能允许一定大小的分子进入, 因此其孔道开口的直径是选择沸石作为纳米反应器的依据。在沸石纳米反应器中, 反应物受到规则孔道的制约, 形成微观上高度有序性的产物, 而且由于分子链间彼此受到孔道的隔离, 避免了相互缠绕, 也抑制了一些破坏性的链间过程^[38]。在许多种沸石中, Y 沸石是沸石中孔径较大的, 分子进入相对容易。Y 沸石具有直径为

1.3nm 的孔穴,孔道长为 5.2nm,每个孔穴通过孔道与其它四个孔穴连接在一起形成三维网状孔道结构。

当团簇的尺寸降低到纳米级时,由于结构尺寸与电子或空穴的德布罗意波长相当,导带和价带将进一步分裂,能隙随粒度减小而增大,各种量子效应、非定域量子相干效应和光学效应会更明显。大多数沸石对于 160nm 以上的光波是透明的,并且沸石的孔道直径一般固定在 0.3~1.1nm 之间,如果让具有光学活性的分子在沸石的孔穴或超笼中定向生长,就可以得到纳米团簇。Wang 和 Herron^[39] 以沸石为纳米反应器制备了 CdS 和 PbS 纳米簇,并对其光学性质进行了表征。佟振合等^[40] 利用 Y 沸石的孔腔作为纳米反应器,将化合物置于孔腔内通过光反应得到了分子内的萘和蒽交叉二聚体。

以沸石作为纳米反应器可以有效地选择反应路线^[41]。一个含有双官能团的分子可以同时发生分子内和分子间反应,分子内反应生成大环化合物,而分子间反应则生成聚合物,后者的存在大大地影响了大环化合物的生成,利用 Y 沸石作为纳米反应器,可以很好的解决这个问题。Y 沸石的存在大大提高了分子内反应的几率,而排除分子间反应的机会,其产率几乎达到 100%^[41]。

目前以沸石作为纳米反应器制备了许多新型的光学材料,如纳米激光器、纳米倍频器和光参量放大器、光学信息存储材料、光开关和光调制器等^[38]。

3.2 其它多孔材料

Han 等^[42] 利用一种六边形中孔硅 SBA-15 作为纳米反应器制备出纳米电线,由于 SBA-15 具有比表面积大、可变的孔直径和数量级范围大的特点,所以是一种理想的纳米反应器,通过控制负载百分比、烧结时间、烧结温度等因素,可以控制电线的厚度、生长方向和直径的微孔尺寸分布,并能阻止金属的团聚。Beck 等^[43] 制备了一种新的微孔离子交换树脂,利用此材料可以合成纳米尺寸的纤维状聚苯胺和石墨。Douglas 等^[44] 已表征出由细菌衍生的蛋白质中存在纳米尺寸的孔,利用这种蛋白质为纳米反应器可以合成出纳米材料。

4 层状硅酸盐

随着纳米技术的不断发展,纳米复合材料发展迅速。纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维小于 100nm 的复合材料,由于纳米分散相大的比表面积和强的界面相互作用,纳米复合材料表现出不同于一般宏观复合材料的力学、热学、电、磁和光学性能。由于无机纳米粉自身的团聚、在高粘度聚合物基体中难以均匀分散以及无机分散相与有机聚合物基体间的界面结合弱等技术难题,用常规熔融、溶液分散共混方法很难得到最终真正有前景的纳米复合材料。1987 年 Okada 等人^[45] 首次报道用插层聚合方法制备尼龙 6/粘土纳米混杂材料,实现了无机分散相均匀分散、无机/有机强界面结合和自组装,并具有常规聚合物/无机填料无法比拟的优点(如优异的力学、热学性能和气体阻隔性能等)。因此此类聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料备受关注。

由于层状硅酸盐是厚度约 1nm 的平面片层构成的层状结构,属于二维纳米结构,所以成为一种制备纳米复合材料可供选择的纳米反应器。目前研究较多并具有实际应用前景的层状硅酸盐是 2:1 型粘土矿物,如蒙脱石(Montmorillonite)、锂皂石(Hectorite)和海泡石(Sepiolite)等,其基本结构单元是一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的层状结构,这种四面体和八面体的紧密堆积结构使其具有高度有序的晶格排列,如图 2 所示蒙脱石的结构,每个结构单元的尺度为 1nm 厚,长宽为 100~1000nm 的片层,具有很高的刚度,层间不易滑移^[46,47]。

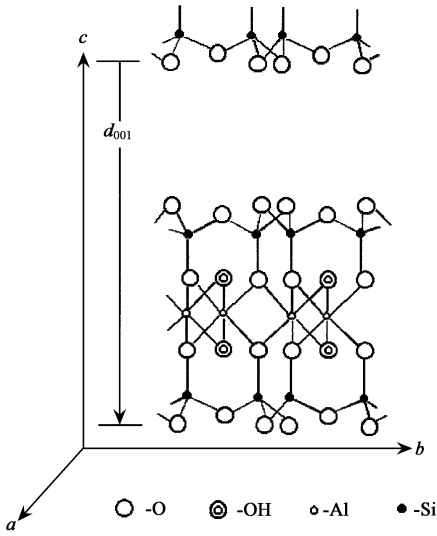


图 2 蒙脱石的基本结构示意图

在层状硅酸盐纳米反应器中,由于硅氧四面体中的部分 Si^{4+} 和铝氧八面体中的部分 Al^{3+} 被低价粒子同晶置换,因此在这些 1nm 厚的片层表面产生了过剩的负电荷。这些过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子来保持电中性。蒙脱石片层间通常吸附有 Na^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等水合离子,它们很容易与有机阳离子(插层剂)进行离子交换而使层间距发生变化。层间可交换阳离子数即阳离子交换容量(CEC)并不是越高越好,有很多无机物具有与蒙脱石相近的片层结构,片层也带负电性,片层之间也吸附有阳离子,但它们不容易与聚合物插层形成纳米材料。因为蒙脱石的片层中间的 CEC 通常在 60~120mmol/100g 范围内,这是一个比较合适的离子交换容量。如果无机物的离子交换容量太高,极高的层间库仑力使得无机物片层间作用力过大,不利于大分子链的插入;如果无机物的离子交换容量太低,无机物不能有效地与聚合物相互作用,不足以保证无机物与聚合物基体的相容性,同样不能得到插层纳米材料。适宜的离子交换容量、优良的力学性能及低廉的价格,

使得蒙脱石成为制备 PLS 纳米材料的首选矿物^[48]。

由于蒙脱石层间是水合的 Na^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等可交换无机阳离子,而且层与层之间作用力相对较强,这种亲水的微环境不利于插层反应的进行。这样就需要进行离子交换,用有机阳离子去改变蒙脱石的极性,改善层间微环境,使粘土内外表面由亲水性转变为疏水性,降低硅酸盐表面能,以有利于单体或聚合物插入粘土层间形成 PLS 纳米材料^[49]。

从结构的观点看,PLS 纳米复合材料包括插层型和剥离型纳米复合材料,其结构示意图见图 3^[50]。图中粗体直线代表层状硅酸盐基本结构单元(晶面)的横切面,弯曲的细线代表高分子链。由图 3 可知,插层型 PLS 纳米复合材料(a)中层状硅酸盐在近程仍保留其层状有序结构,而远程是无序的。剥离型 PLS 纳米复合材料(b)中层状硅酸盐有序结构皆被破坏。在纳米反应器中,高分子链受限与片层间,与层外自由空间差别很大,因此插层型纳米复合材料可作为各向异性的功能材料,而剥离型纳米复合材料具有很强的增强效应,是理想的增强材料。

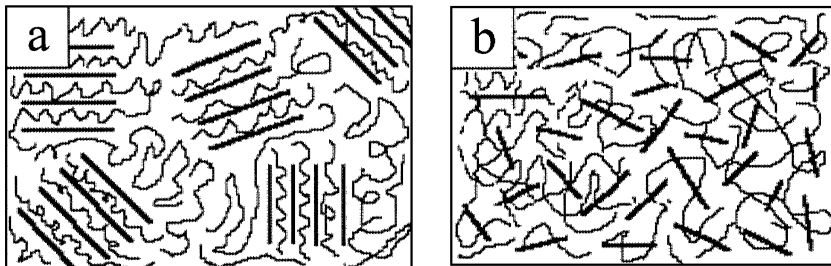


图 3 PLS 纳米复合材料结构示意图

(a) 插层型纳米复合材料 (b) 剥离型纳米复合材料

PLS 纳米复合材料具有与一般的填充复合物不同的微观结构,主要表现在粘土的硅酸盐片层间距的变化上,可以用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM) 等来表征这种层间距的变化。陈光明等^[46]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 为插层剂、蒙脱石为纳米反应器制备了聚苯乙烯/蒙脱石(PS/MMT) 剥离型纳米复合材料,通过对 XRD 谱图的分析,看到交换后蒙脱石的片层间距(d_{001} 值)增大了,表明 CTAB 确实插层进入蒙脱石的片层之间,使片层间距增大。而且可以清楚地看到,制得的 PS/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图上,只出现两个较宽的漫射峰,这表明此材料是剥离型纳米复合材料。从 TEM 谱图上也证明了这一点。

吴秋菊等^[51]用插层聚合的方法合成了高电导率的聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料。研究表明,经插层后,蒙脱石的 d_{001} 面衍射角向小角方向移动,片层间距扩大,而且 90% 聚苯胺以伸展的单分子链构象被插层到层状硅酸盐的片层之间。在通常的化学聚合中,由于聚苯胺分子内和分子间相互作用力较强,因此不可能生成该构象。而在层状硅酸盐为纳米反应器时,层状硅酸盐无机物的片层有效地阻隔了高分子链,减小了分子间作用力。在层状硅酸盐的片层间伸展的聚苯胺具有很好的共扼性,因此宏观上在平行于片层方向有高的电导率。

以层状硅酸盐作为反应器来制备 PLS 纳米复合材料,由于层状硅酸盐片层纳米尺寸的空间范围的限制,硅酸盐片层的均匀分散使得气体或液体在聚合物基体中的扩散运动必须绕过这些片层,增加了扩散的有效路径,花费的扩散时间也明显增加,高分子的链段运动受到片层的阻隔,影响了分子链之间的相互作用,避免了相互缠绕,也抑制了一些破坏性的链间过程。因此,作为结构材料,在宏观上 PLS 纳米复合材料的物理力学性能与常规聚合物基复合材料相比,其重量轻、强度高、韧性好、阻隔性能优异及热稳定性和尺寸稳定性优良。例如中科院化学所工程塑料国家实验室^[52] 制备出综合性能优越的尼龙 6 纳米复合材料,数据见表 2。

表 2 尼龙 6 纳米复合材料(NC-PA6) 的性能(作为工程塑料)

性能	PA6	NC-PA6
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.14	1.15~1.17
相对粘度/25℃	3.0	2.4~3.2
熔点/℃	215	213~223
热变形温度/℃, (18.5MPa)	65	120~150
拉伸强度/MPa	75	90~105
拉伸模量/GPa	2.5	3.0~4.0
断裂伸长率/%	30	13~16

很多文献中报道了以层状硅酸盐为纳米反应器制备纳米材料的例子,但是大多数都是着重于材料的制备,很少注重对纳米反应器本身的研究。作者认为,粘土矿物本身具有独特的矿物结构和结晶化学性质,通常作为纳米反应器的层状硅酸盐是一种膨胀性土,膨胀土具有良好的吸水性、膨胀性、吸附性、阳离子交换性等特点。通过控制一些重要的参数(如 CEC、膨胀倍数、反应温度、介质、时间等),可能会实现一些常规条件下不易实现的反应过程,制备各种新型高性能和多功能材料,并能达到控制纳米材料尺寸的目的。

5 纳米反应器的前景

纳米材料诞生以来所取得的成就及其对各个领域的影响和渗透一直引人注目。在富有挑战的二十一世纪,世界各国都对纳米科学与技术特别是纳米材料给予了足够的重视,很多发达国家都从战略的高度部署纳米科学与技术的研究。纳米材料是当今新材料研究领域中最具有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究领域。

随着纳米技术的不断发展,已经制备了多种纳米材料和纳米复合材料。相比之下,对于纳米反应器的基础研究还比较薄弱。在制备纳米材料时,根据不同结构、不同功能的纳米材料,可选用不同的纳米反应器。可以用作纳米反应器的物质很多,相信在纳米反应器基础研究中所取得的进展会对材料的制备科学、工艺科学、性能与结构科学以及新材料的研制方面做出贡献。

参考文献:

- [1] 李小兵,刘竞超,塑料,1999,28(1):19.
- [2] 李东升,吕功煊,李树本.感光科学与光化学,1999,17(4):364.
- [3] Ozin G A. Adv Mater, 1992, 4: 612.
- [4] 张汝冰,刘宏英,李凤生.化工新型材料,1999,27(5):3.
- [5] 覃兴华,卢迪芬.化工新型材料,1998,26(2):27.
- [6] Kim D W, Oh S G, Lee J D. Langmuir, 1999, 15: 1599.
- [7] Pileni M P. J Phys Chem, 1993, 97: 6961.
- [8] 冯琳,袁连山,褚莹.东北师范大学学报自然科学版,1999,3(3):52.
- [9] Rajdip Bandyopadhyaya, Kumar R, Gandhi K S. Langmuir, 1997, 13: 3610.
- [10] Lianos P, Thomas J K. J Coll Inter Sci, 1987, 117: 505.
- [11] Anthony J O W, Elva C O Sullivan, Jing-Ceng Rang, et al. J Coll Inter Sci, 1993, 6: 316.
- [12] Lisiecki I, Pileni M P. J Am Chem Soc, 1993, 115: 3887.
- [13] Barnickel P, Workaun A, Sager W, et al. J Coll Inter Sci, 1992, 148: 80.
- [14] Ernesto J, Itamar W. J Phys Chem, 1994, 98: 7628.
- [15] 覃兴华,卢迪芬.化工新型材料,1998,26(2):27.
- [16] Lal M, Kumar N D, Joshi M P. Chem. Mater. 1998, 10: 1065.
- [17] 赵国玺.表面活性剂物理化学.北京:北京大学出版社,1991.194.
- [18] Chen D, Wu S. Chem Mater, 2000, 12: 1354.
- [19] Kaneko D, Shouji H, Kawai T. Langmuir, 2000, 16: 4086.
- [20] Liveni V T, Rossi M, Arrigo G D. Applied Phys A, 1999, 69: 369.
- [21] Tanori J, Duxin N, Petit C, et al. J Colloid Polym Sci, 1995, 273: 886.
- [22] Lahnabi F, Lardeux L, Solgadi D. J Chem Phys, 1982, 77(1): 275.
- [23] Arturo M L, Jose R. J Coll Inter Sci, 1993, 158, 447.
- [24] Calandra P, Goffredi M, Liveni V T. Colloids and Surfaces, 1999, 160: 9.
- [25] 陈龙武,甘礼华,岳天仪等.物理化学学报,1994,10(8):751.
- [26] Arriagada F J. J Coll Inter Sci, 1995, 170: 8.
- [27] Moffitt M, Eisenberg A. Chem Mater, 1995, 7: 1178.
- [28] Yue J, Sankaran V, Cohen R E. J Am Chem Soc, 1993, 115: 4409.
- [29] Moffitt M, McMahon L, Pessel V. Chem Mater, 1995, 7: 1185.
- [30] Spatz J P, Roescher A, Moller M. Adv Mater, 1996, 8: 337.
- [31] Kane R S, Cohen R E. Chem Mater, 1999, 11: 90.
- [32] Bronstein L, Kramer E, et al. Chem Mater, 1999, 11: 1402.
- [33] Kane R S, Cohen R E, Silbey R. Chem Mater, 1996, 8: 1919.
- [34] Joly S, Kane R, et al. Langmuir, 2000, 16: 1354.
- [35] Underhill R, Liu G J. Chem Mater, 2000, 12: 2082.
- [36] 古阶祥.沸石.北京:中国建筑工业出版社,1980,15.
- [37] 中科院大连化学物理研究所分子筛组.沸石分子筛.北京:科学出版社.1978,6.
- [38] 张雷,龙英才.上海化工,2000,(13):26.
- [39] Wang Y, Herron N. J Phys Chem, 1987, 91: 257.

- [40] Tong Z H, Su N, et al. *Photographic Science and Photochemistry*, 1998, 16(2): 111.
- [41] Tong Z H, Wu L Z. *Photographic Science and Photochemistry* 1996, 14(1): 4.
- [42] Han Y J, Kim J M, Stucky C. *Chem Mater*, 2000, 12: 2068.
- [43] Back J S, Vartuli J C, et al. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834.
- [44] Douglas K, Devaud G, et al. *Science*, 1992, 257: 642.
- [45] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. *Polym Prep*, 1987, 28: 447.
- [46] 陈光明. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料. 北京: 中科院化学所, 2000.
- [47] Van Olphen H. *An Introduction To Clay Colloid Chemistry*. 2nd ed. New York: Wiley, 1977.
- [48] 王新宇, 漆宗能, 王佛松. 工程塑料应用, 1999, 27(2): 1.
- [49] Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E. *Advances in Polymer Science*, 1999, 138: 107.
- [50] 陈光明, 李强, 漆宗能, 王佛松. 高分子通报, 1999, (4): 1.
- [51] Wu Q J, Xue Z J, Qi Z N, et al. *Preprints of Second East Asia Polymer Conference*. Hong Kong, 1999, 71: 1139.
- [52] 漆宗能, 李强, 周砚珠, 等. 中国发明专利 CN 96105362.3, 1996

Advances in Nanoreactor

LI Yan, ZHANG Ming-xia, ZHAO Bin, ZHANG Shi-min, YANG Ming-shu^{*}

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center of Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: Four kinds of nanoreactors including reverse microemulsion, block copolymer, multipores material and layer silicate, which are usually used to synthesize nanomaterials are reviewed. Their research development and application prospective are discussed.

Key words: Nanoreactors; Nanomaterials